


ELECTROLESS GOLD PLATING SOLUTION

Patent Number: JP9287077
Publication date: 1997-11-04
Inventor(s): YAMASHITA TOMOAKI; YAMAMOTO HIROSHI
Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent:  JP9287077
Application Number: JP19960097256 19960419
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C18/44
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroless gold plating solution low in toxicity, excellent in the durability of a resist and stable even at the time of letting naturally stand for a long period and even in the case continuously using.
SOLUTION: This electroless gold plating solution contains a gold sulfite or a chloroaurate as a gold salt, a thiosulfate or a sulfite as a complexing agent of gold, a borate as a buffer, an urea compound as a reducing agent, a phenyl compound as a reduction accelerating agent, benzotriazol as a stabilizer to the contamination of copper ion and a 4C or 5C aliphatic saturated alcohol as a self-decomposition reaction preventing agent of the reducing agent and is adjusted to pH6.5-8.5 by using hydrochloric acid or sodium hydroxide as a pH adjuster.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-287077

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

(51)Int.Cl.⁹

C23C 18/44

識別記号

庁内整理番号

FI

C23C 18/44

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-97256

(22)出願日 平成8年(1996)4月19日

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 山下 智章

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(72)発明者 山本 弘

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】 無電解金めっき液

(57)【要約】

【課題】毒性が低く、かつ、レジストの耐久性がよいとともに、長期間自然放置した場合でも、また、連続使用した場合でも安定な無電解金めっき液を提供すること。

【解決手段】金塩として亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤としてチオ硫酸塩及び亜硫酸塩、緩衝剤としてホウ酸、還元剤として尿素化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、銅イオン混入に対する安定剤としてベンゾトリアゾール、還元剤の自己分解反応防止剤として尿素数4あるいは炭素数5の脂肪族飽和アルコールを含み、pH調整剤として塩酸あるいは水酸化ナトリウムでpH6.5～8.5に調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金イオンの供給源として亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤として亜硫酸塩、チオ硫酸塩、緩衝剤としてホウ酸塩、還元剤として尿素系化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、pH調整剤、銅イオン混入に対する液安定剤としてベンゾトリアゾールを含む無電解金めっき液において、還元剤自己分解反応防止剤として、炭素数4あるいは5の脂肪族飽和アルコールを含むことを特徴とする無電解金めっき液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板に金めっきを施す際に用いられる無電解金めっき液に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板に金めっきを施すには、電解金めっき法か、または無電解金めっき法で行われているが、コスト・液安定性の点から電解金めっき法が主に使用されている。

【0003】しかしながら、電解金めっき法では、近年の高密度実装化の要求において、電解めっきを行うに際し、リードに対する設計上の制約や孤立パターンへのめっき処理等の問題点があり、無電解金めっき法が必要とされてきている。

【0004】無電解金めっき法は、置換型と還元型の2通りがあり、そのうち置換金めっき法は、置換型金めっき液に卑金属導体を浸漬することにより、液中の金が卑金属導体上に置換析出するものであるが、置換反応であるため、金が卑金属導体全面に析出したところで置換反応が止り、厚付金めっきが不可能である。それに対し、還元型金めっき法は、還元反応により金が析出するため、無電解金めっき液の各成分を補充することにより、厚さ数 μm の厚付金めっきが可能である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような還元型の無電解金めっき液は、今までに多くの組成成分のものが報告されているが、それらのほとんどにシアン化合物が含有されており、毒性が強いという問題点があった。

【0006】さらに、シアン化合物を含有した無電解金めっき液のほとんどは、例えば特開昭57-169077号公報に記載されているように、pH11以上の高アルカリで使用するため、めっきレジストを溶解し、パターンめっき性が悪くなる(めっきが均一に析出しない)という問題があった。

【0007】このような問題を解決するために、シアン化合物を含有しない毒性の低い無電解金めっき液について研究開発され、それらについて特公昭56-20353号公報および特開平3-104877号公報に開示なされている。

【0008】しかしながら、特公昭56-20353号公報に開

示されている塩化金酸カリウムとアミンボランを主成分とする無電解めっき液では、毒性が低いが、pH12以上であり、レジストの耐久性が低いという問題点があった。

【0009】特開平3-104877号公報に開示されている金塩として塩化金酸塩、還元剤としてチオ尿素、還元促進剤としてフェニル化合物を主成分とする無電解めっき液では、毒性が低く、かつ、pHも中性に近いためレジストの耐久性には優れているが、数週間自然放置した場合には、還元剤であるチオ尿素の自己分解反応により、一部の金が液中で還元されるため、液が黄色く濁り、槽に金が析出するという問題点があった。また、液を連続で使用した場合には、液使用ターン数が0.5ターン以上で上記と同様な問題点が発生した(建浴分の金と同量を補充した時点をも1ターンとする)。

【0010】そこで、本発明は、上述の問題点に鑑み、毒性が低く、かつ、レジストの耐久性がよいとともに、長期間自然放置した場合でも、また、連続使用した場合でも安定な無電解金めっき液を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述した目的を達成するため、本発明の無電解金めっき液は、金イオンの供給源として亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤として亜硫酸塩とチオ硫酸塩、緩衝剤としてホウ酸塩、還元剤として尿素系化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、pH調整剤、銅イオン混入に対する液安定剤としてベンゾトリアゾールを含む無電解金めっき液において、pH調整剤でpHを6.5~8.5に調整し、還元剤自己分解反応防止剤として、炭素数4あるいは5の脂肪族飽和アルコールを含むことを特徴とする。

【0012】ここで、金イオンの供給源として、亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩を使用する。その亜硫酸金塩には亜硫酸金ナトリウム、亜硫酸金カリウム、塩化金酸塩には塩化金酸ナトリウム、塩化金酸カリウムを使用する。そして、金塩の濃度は、金イオンとして1~10g/lで使用することが好ましい。金イオンの濃度が1g/l未満では金析出速度が著しく遅く、10g/lを越えるとめっき特性は変化しないが、効果に変化がなく経済的でない。

【0013】金の錯化剤としては、チオ硫酸塩及び亜硫酸塩を使用することが好ましく、チオ硫酸塩としては、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウムを使用することが好ましい。

【0014】チオ硫酸塩の濃度は、0.02mol/l~0.40mol/lで使用することが好ましく、チオ硫酸塩の濃度が0.02mol/l未満でも0.40mol/lを超えても、めっき液が不安定となり液分解する。

【0015】亜硫酸塩としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウムを使用することが好ましく、亜硫酸塩の濃

度は0.08mol/l～0.80mol/lで使用することが好ましい。亜硫酸塩濃度が0.08mol/l未満ではめっき液が不安定になり液分解する。また、0.80mol/lを超えると完全に溶解せず、めっき液が白濁する。

【0016】緩衝剤としては、ホウ酸塩を使用することが好ましく、ホウ酸塩としては、四ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸カリウムがある。ホウ酸塩の濃度は、0.02mol/l～0.20mol/lで使用するのが好ましく、ホウ酸塩濃度が0.02mol/l未満では、緩衝剤の効果が弱く、めっき液のpHが変動し易く、0.20mol/lを超えると完全に溶解せず、めっき液が白濁する。

【0017】還元剤としては、尿素系化合物を使用することが好ましい。尿素系化合物としては、チオ尿素、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素等があり、尿素化合物の濃度は、 2.6×10^{-3} mol/l～ 2.6×10^{-2} mol/lで使用するのが好ましく、尿素化合物濃度が 2.6×10^{-3} mol/l未満では、金析出速度が著しく遅く、 2.6×10^{-2} mol/lを超えると、めっき液が不安定になり液分解する。

【0018】還元促進剤としては、フェニル化合物を使用することが好ましい。フェニル化合物としては、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、カテコール、ピロガロール、アミノフェノール、フェニレンジアミン等があり、フェニル化合物の濃度は、 8.1×10^{-3} mol/l～ 2.7×10^{-2} mol/lで使用することが好ましい。フェニル化合物の濃度は 8.1×10^{-3} mol/l未満では金析出速度が著しく遅く、 2.7×10^{-2} mol/lを超えるとめっき液が不安定になり液分解する。

【0019】銅イオン混入に対する液安定剤として、ベンゾトリアゾールを使用することが好ましく、濃度は 4.2×10^{-3} mol/l～ 6.7×10^{-2} mol/lで使用するのが好ましい。ベンゾトリアゾールの濃度が 4.2×10^{-3} mol/l未満では、銅イオン混入に対する液安定性の効果が得られず、 6.7×10^{-2} mol/lを超えると、めっき液の温度が15℃以下に下がった場合、再結晶化し、めっき液の保管管理が難しい。

【0020】還元剤の自己分解反応防止剤として、炭素数4あるいは5の脂肪族飽和アルコールを使用することが好ましい。炭素数4あるいは5の脂肪族飽和アルコールとしては、1-ブタノール及びその構造異性体、1-ペンタノール及びその構造異性体等があり、濃度は、50ppm～1,000ppmで使用することが好ましい。炭素数4未満の脂肪族飽和アルコールでは、沸点が100℃未満であり、高温で使用した場合、すぐに気化するため、還元剤の自己分解反応を防止する効果が得られず、液が数時間で分解する。炭素数5を超える脂肪族飽和アルコールでは、液中にほとんど溶解しないため、還元剤の自己分解反応を防止する効果が得られず、液が数時間で分解する。また、炭素数4あるいは5の脂肪族飽和アルコールの濃度が50ppm未満では、還元剤の自己分解反応を防止する効果が得られず、液が数日で分解する。1,000ppmを

超えると液中で飽和濃度に達するため、それ以上の効果は得られない。

【0021】pH調整剤としては、pHを下げる場合には塩酸、pHを上げる場合には水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを使用することが好ましい。

【0022】このような調整剤によってpHを6.5～8.5に調整することが好ましく、pHが6.5未満では、金析出速度が著しく遅く、8.5を超えるとめっき液が不安定になり液が分解する。

【0023】本発明の無電解金めっき液は、例えば次のようにして製造することができる。1l（リットル）の無電解金めっき液を製造する場合、まず始めに、1l（リットル）の容器に純水を0.51l入れ、マグネットスター等で攪拌を始める。次に、亜硫酸ナトリウム0.08～0.80mol、亜硫酸金ナトリウムを金イオンとして1～10g、チオ硫酸ナトリウム0.02mol～0.40mol、四ホウ酸ナトリウム0.02mol～0.20mol、ベンゾトリアゾール 4.2×10^{-3} mol～ 6.7×10^{-2} mol、チオ尿素 2.6×10^{-3} mol～ 2.6×10^{-2} mol、ヒドロキノン 8.1×10^{-3} ～ 2.7×10^{-2} mol、3-メチル-1-ブタノール 5.7×10^{-4} mol～ 5.7×10^{-3} molを順次溶解して、2mol/lの塩酸水溶液でpH6.5～8.5に調整する。最後に、めっき液をフィルターで濾過する。フィルターは1μm以下のメッシュのものが好ましい。

【0024】このようにして製造した無電解金めっき液は、液温45～80℃で使用することができる。液温45℃未満では、金析出速度が著しく遅く、80℃を超えるとめっき液が不安定になり液が分解する。

【0025】本発明の無電解金めっき液は、自然放置した状態で1ヶ月以上、還元剤の自己分解反応は発生せず、従って液が黄色く濁ることなく、槽に金が析出しない。

【0026】また、本発明の無電解金めっき液は、銅上にニッケル3μm、置換金0.05μmのめっきを施した被めっき材を浸漬すると、1時間当たり0.4～1.2μmの金めっき被膜が得られる。更に、金25g/lの無電解金めっき液において、金2.5g消費した時点を1ターンとした場合、10ターン連続めっきした場合でも、還元剤の自己分解反応を防止し、従って、液が黄色く濁らず、槽に金が析出せず良好な結果が得られる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る無電解金めっき液の発明の実施の形態を、実施例に基づき説明する。

【0028】

【実施例】

<実施例1～12>5cm×5cmの銅張積層板を被めっき材とし、この被めっき材を脱脂・リフトエッチング・酸洗し、無電解ニッケルめっき用置換パラジウム触媒SA-100（日立化成工業株式会社製、商品名）に25℃で2分間浸漬し、水洗し、無電解ニッケルめっき液

NIPS-10P(日立化成工業株式会社製、商品名)に80℃で15分間浸漬し、銅上に厚さ3μmのニッケル皮膜を形成した。

【0029】次に、置換金めっき液HGS-100(日立化成工業株式会社、商品名)に80℃で10分間浸漬し、ニッケル皮膜上に厚さ0.06μmの置換金皮膜を形成した。この被めっき材を、表1に示したNo1～No12の無電解金めっき液に浸漬し、10ターンまで連続してめっき処理を行い、ターン数に対する液の安定性を調べた。

【0030】その際、金及びその他の成分の補給を行い、金濃度2.5g/lの無電解金めっき液において、金2.5g消費した時点をも1ターンとし、金2.5g補給に対し、その他の成分を初期濃度の5%を補給した。

*

*【0031】次に、10ターン処理液の還元剤濃度を100%(チオ尿素を1.3g/l)に調整し、1μmのメッシュで濾過を行い、濾過した液を自然放置し、放置日数に対する還元剤濃度の変化及び液の安定性を調べた。

【0032】表1は上述した液の安定性についての結果を示したもので、表に示すように、還元剤自己分解反応防止剤として、炭素数4あるいは5の脂肪族飽和アルコールの添加剤を入れたものすべてが、10ターンを経ても液の外観が変化することなく、また、30日間放置しても液の外観に何等変化を起こすことがなかった。

【0033】

【表1】

	No	添加剤	ターン数と液外観		放置日数と液外観		
			0ターン	10ターン	0日	15日	30日
(実施例1)	1	1-ブタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例2)	2	2-ブタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例3)	3	2-メチル-1- プロパノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例4)	4	2-メチル- 2-プロパノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例5)	5	1-ペンタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例6)	6	2-ペンタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例7)	7	2-メチル-1- ブタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例8)	8	3-メチル-1- ブタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例9)	9	3-ペンタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例10)	10	2-ジメチル-1- プロパノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例11)	11	2-メチル-2- ブタノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l
(実施例12)	12	2-エチル-2- プロパノール	無色	無色	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l	無色 1.3g/l

基本構成：亜硫酸金ナトリウム(金濃度2.5g/l)、亜硫酸ナトリウム30g/l、
チオ硫酸ナトリウム25g/l、四ホウ酸ナトリウム24g/l、ベンゾトリアゾール
2g/l、チオ尿素1.3g/l、ヒドロキノン1.1g/l
pH7.5、添加剤500ppm
処理温度70℃

【0034】<比較例>実施例1～12と同様に銅上に厚さ3μmのニッケル被膜と、厚さ0.05μmの置換金被膜を形成した被めっき材を、表2のNo1(比較例1)、No2(比較例2)、No3(比較例3)に示す無電解金めっき液に浸漬し、ターン数に対する液の安定性および放置日数に対する液の安定性を調べた。

【0035】表2は上述した液の安定性についての結果

を示したもので、表に示すように、No1に示した添加剤が無い場合は、ターン数が0のときには、液の外観が変化することがなかったが、ターン数が0.5以上では液が黄色に変化するようになり、また、3日以上放置すると液が黄色に変化するようになった。

【0036】No2に示した添加剤として1-エタノールを用いた場合は、添加剤を添加しないNo1の場合と

同様な結果を得た。

*に変化するようになった。

【0037】No3に示した添加剤として1-プロパノールを用いた場合は、ターン数が1ターン以上で液が変化するようになり、また、5日以上放置すると液が黄色*

【0038】

【表2】

No	添加剤	ターン数と液外観				放置日数と還元剤濃度及び液の安定性			
		0	0.5	1	10	0日	3日	5日	30日
〔比較例1〕	1 無し	無色	黄色	黄色	黄色	無色 1.3g/l	黄色 1.12g/l	黄色 1.01g/l	黄色 0.71g/l
〔比較例2〕	2 1-エタノール	無色	黄色	黄色	黄色	無色 1.3g/l	黄色 1.19g/l	黄色 1.03g/l	黄色 0.75g/l
〔比較例3〕	3 1-プロパノール	無色	無色	黄色	黄色	無色 1.3g/l	無色 1.25g/l	黄色 1.10g/l	黄色 0.87g/l

基本構成：亜硫酸金ナトリウム（金濃度2.5g/l）、亜硫酸ナトリウム30g/l、
チオ硫酸ナトリウム25g/l、四水ウランナトリウム24g/l、ベンゾトリアゾール
2g/l、チオ尿素1.3g/l、ヒドロキノン1.1g/l
pH7.5、添加剤500ppm
処理温度70℃

【0039】

【発明の効果】以上本発明の無電解金めっき液は、金イオンの供給源として亜硫酸金塩もしくは塩化金酸塩、金の錯化剤として亜硫酸塩、チオ硫酸塩、緩衝剤としてホウ酸塩、還元剤として尿素系化合物、還元促進剤としてフェニル化合物、pH調整剤、銅イオン混入に対する液安定剤としてベンゾトリアゾールを含む無電解金めっき

液で、シアン化合物を含有しないため、毒性を低くすることができる。

【0040】さらに、還元剤自己分解反応防止剤として、炭素数4あるいは5の脂肪族飽和アルコールを含むため、還元剤の自己分解反応を防止でき、長期間液の安定性を保つことができる。